



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

1-에틸-3-메틸이미다졸륨
디에틸포스페이트에서의 이산화탄소
용해도 측정과 이를 이용한
이산화탄소 포집 공정 모사

Carbon Dioxide Solubility in
1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphate
and its Application to
Carbon Capture Simulation

2015년 8월

서울대학교 대학원
화학생물공학부
임태현

1-에틸-3-메틸이미다졸륨
디에틸포스페이트에서의 이산화탄소
용해도 측정과 이를 이용한
이산화탄소 포집 공정 모사

지도교수 김 화 용

이 논문을 공학박사학위논문으로 제출함

2015년 4월

서울대학교 대학원
화학생물공학부
임태현

임태현의 박사학위논문을 인준함
2015년 7월

위원장	_____	(인)
부위원장	_____	(인)
위원	_____	(인)
위원	_____	(인)
위원	_____	(인)

요 약

1-에틸-3-메틸이미다졸륨 디에틸포스페이트에서의 이산화탄소 용해도 측정과 이를 이용한 이산화탄소 포집 공정 모사

서울대학교 대학원

화학생물공학부

임태현

최근 이산화탄소 배출에 대한 관심이 높아지면서 이를 해결하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중 한 가지가 이온성 액체를 이용한 이산화탄소의 포집 및 저장이다. 이온성 액체는 우수한 이산화탄소 용해도를 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 이온성 액체를 이용한 이산화탄소 포집·저장 연구의 전 단계로서 이온성 액체의 이산화탄소 용해도를 측정하고, 이를 바탕으로 공정 시뮬레이션 프로그램인 Aspen Plus를 이용하여 이산화탄소 포집 공정을 시뮬레이션 하였다. 대상 이온성 액체는 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate였으며 Peng-Robinson 상태방정식과 quadratic mixing rule을 이용해 이성분계

파라미터를 최적화하고 기타 조성에서의 끓는점을 계산하였다. 이 실험에는 실험 과정 중 물질의 거동을 직접 눈으로 확인할 수 있는 variable volume view cell을 사용하였다. 역청탄을 이용한 화력 발전소의 배기가스를 이용한다는 가정 하에 시행한 이산화탄소 포집·저장 시뮬레이션은 이온성 액체를 이용할 경우 Monoethanolamine을 이용할 경우에 비해 약 36%의 에너지를 절약할 수 있다는 결과를 나타냈다.

주요어 : 이산화탄소 포집; 공정 모사; 이온성 액체; 상평형.

학번 : 2012-30958

목 차

요약	i
목차	iii
List of Tables	v
List of Figures	vii
1. 서론	1
2. 이론	13
2.1. 상태방정식	13
2.2. Quadratic Mixing Rule	15
3. 실험	17
3.1. 실험 물질	17
3.2. 상평형 측정 장치	20
3.3. 실험 방법	22
3.4. 공정 모사 방법	23
4. 결과 및 고찰	27
4.1. CO ₂ 와 EMIImDEPO ₄ 의 상평형	27
4.2. EMIImDEPO ₄ 를 이용한 CO ₂ 포집 공정 모사	34
4.3. 본 연구의 한계	41

5. 결론	46
참고 문헌	48
Abstract	51

List of Tables

Table 3.1	Properties of CO ₂ and EMImDEPO ₄ .	18
Table 3.2	Composition and concentration of the flue gas.	24
Table 4.1	Experimental data for CO ₂ (1) + EMImDEPO ₄ (2) system ^a .	30
Table 4.2	Calculation results for the CO ₂ (1) + EMImDEPO ₄ (2) system.	31
Table 4.3	Operating conditions of the compressors.	37
Table 4.4	CO ₂ capture performance for MEA[12] and Ionic Liquid.	38
Table 4.5	Comparison of organic solvents with ionic liquids.	43
Table 4.6	Cost sensitivity estimation.	44

List of Figures

Figure 1.1	Observed emissions and emissions scenarios.	5
Figure 1.2	CCS publication frequency (1980–2013).	6
Figure 1.3	Shares of global anthropogenic greenhouse gas.	7
Figure 1.4	World CO ₂ emissions by sector in 2012.	8
Figure 1.5	Overall schematic of carbon capture and storage concept.	9
Figure 1.6	Block diagrams illustrating post-combustion, pre-combustion, and oxy-combustion systems.	10
Figure 1.7	Chemistry of CO ₂ and H ₂ S capture.	11
Figure 1.8	Commonly used anions and cations of ionic liquids.	12
Figure 3.1	1-Ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate.	19
Figure 3.2	Schematic diagram of the variable volume view cell (VVVC) apparatus: 1) camera; 2) light source; 3) borescope; 4) thermocouple; 5) magnetic stirrer; 6) air bath; 7) view cell; 8) digital thermometer; 9) digital pressure indicator; 10) digital pressure transducer; 11) pressure gauge; 12) hand pump; 13) monitor.	21
Figure 3.3	Basic flow diagram of CCS process using EMIm DEPO ₄ .	25
Figure 3.4	Process flow diagram of CCS process using EMIm DEPO ₄ .	26

- Figure 4.1 P - x_1 diagram of $\text{CO}_2(1) + \text{EMImDEPO}_4(2)$ system using PR EOS and quadratic mixing rule at different compositions. (●), 323.15K; (○), 333.15K; (▼), 343.15K; (△), 353.15K; (■), 363.15K. 32
- Figure 4.2 Experimental data and calculated results using PR EOS and quadratic mixing rule for $\text{CO}_2(1) + \text{EMImDEPO}_4(2)$ system. (●), 323.15K; (○), 333.15K; (▼), 343.15K; (△), 353.15K; (■), 363.15K. 33
- Figure 4.4 Isothermal P - x phase diagram at about $T = 298$ K. Three typical cases (Cases A, B, and C) are shown. Solid lines: calculated from the present EOS model. Symbols: the present experimental data, circles = [emim][TFA], triangles = [hmim][FAP], and squares = [emim][Ac]. Dotted line: the Raoult's law solubility. 39
- Figure 4.5 Examples of thermodynamic excess functions calculated from the present EOS model at $T = 298.15$ K and $P = 6.5$ MPa. (a) $\text{CO}_2 + [\text{emim}][\text{TFA}]$, (b) $\text{CO}_2 + [\text{hmim}][\text{FAP}]$, and (c) $\text{CO}_2 + [\text{emim}][\text{Ac}]$. 40
- Figure 4.6 The price of 1-methylimidazolium hydrogen sulfate. 45

1. 서론

최근 개봉한 할리우드 영화 「인터스텔라」는 개봉 당시 기준으로 역대 외화 세 번째에 해당하는 흥행 기록을 수립했다[1]. 이 영화의 줄거리는 지구 온난화로 인해 삶의 터전을 잃게 된 인류가 제 2의 지구를 찾아 우주를 탐험하는 이야기로 이루어져 있다. 급격한 기후 변화가 인류에 가지고 온 재앙을 다룬 이 영화가 큰 흥행을 거둔 점은 지구 온난화에 대한 우리의 관심과 크게 동떨어져 있지 않을 것이다.

「Global Carbon Project」가 2014년에 발표한 자료에 따르면 2000년대 초반부터 2014년까지 인류의 CO₂ 배출 양상은 CO₂ 배출 절감을 위한 노력을 전혀 하지 않았을 때의 시나리오를 따르고 있다. Figure 1.1[2]에서 확인할 수 있는 바와 같이, 인류가 이 시나리오를 따라 지속적으로 CO₂를 배출한다면 2100년대에 이르러 지구가 겪게 될 기온 상승 예상치는 최소 3.2 °C에서 최대 5.4 °C에 이른다.

이러한 인류의 CO₂ 배출 실태에 대응하고자 학계 및 산업계는 CO₂의 포집·저장(Carbon Capture and Storage, CCS)에 관한 연구를 활발히 진행하고 있다. Figure 1.2[3]에 나타난 그래프는 「기후변화에 관한 국제연합기본협약(United Nations Framework Convention on Climate Change)」이 채택된 1992년과 「교토의정서(Kyoto Protocol)」가 체결된 1997년을 기점으로 CCS와 관련한 연구 실적이 기하급수적으로 증가하였음을 보여주고 있다.

Figure 1.3[4]은 분야별 온실 가스 배출의 기여도를 정리한 것이다.

「International Energy Agency(IEA)」가 발표한 자료에 따르면 온실 가스 배출 원인의 약 70%는 에너지의 생산과 이용과 직·간접적인 관련이 있다. 이때 발생하는 온실가스의 약 90%는 CO₂이며 그 나머지는

CH₄와 N₂O 등이다. 또한 동일한 자료에 따르면 2012년을 기준으로 전기와 열 생산과 관련한 CO₂ 배출량은 전체 CO₂ 배출량의 42 %에 다다른다는 것을 알 수 있다[4]. Figure 1.4는 언급한 자료에서 분야별 CO₂ 배출 비율을 제시한 도표이다. 위 결과들을 종합해보면 에너지의 생산 특히, 전기와 열의 생산과 관련한 배출원에서 CO₂ 포집 및 저장의 해답을 찾는 것이 급선무임을 쉽사리 파악할 수 있다. 이는 본 연구가 화력발전소에서의 CO₂ 포집 및 저장을 다루고 있는 주된 이유이다.

일반적으로 CCS라 함은 CO₂의 배출원로부터 CO₂를 포집하고 이를 목적지로 운반하며 저장소에 저장하는 일련의 과정을 통칭한다. 일반적인 CCS 과정의 개략도는 Figure 1.5[3]와 같다. CCS에서 시야를 좁혀 CO₂를 포집하는 과정만으로 논의를 축소한다면, 여기에는 Figure 1.6[5]에 정리한 바와 같이 post-combustion, pre-combustion, oxy-combustion의 세 가지 유형이 있다. 이미 존재하고 있는 공정 또는 시설에 적용하기 가장 쉬운 유형은 post-combustion으로 알려져 있다. 이는 CO₂ 포집 유형으로 post-combustion 방식을 도입할 경우 pre-combustion 방식과 oxy-combustion 방식과 달리 기존 공정의 재설치나 대대적인 수정이 필요 없기 때문이다. 따라서 본 연구 역시 post-combustion 방식을 이용한 CO₂ 포집 공정을 모사하였다.

Post-combustion 방식을 이용한 CO₂ 포집 공정에서 일반적으로 가장 많이 쓰이는 CO₂ 흡수제는 monoethanolamine(MEA)이다. MEA는 Figure 1.7[6]에 나타낸 반응을 통해 CO₂와 비교적 강력하게 화학적으로 결합함으로써 높은 CO₂ 흡수율을 기록하고 있는 흡수제이다. 허나 MEA가 가지고 있는 이와 같은 강력한 흡수 능력은 실제 CCS 공정에서 동전의 양면과도 같다. MEA와 CO₂의 강한 화학적 결합은 분리의 관점에서 볼 때는 CO₂만을 다시 분리해내는 데에 많은 에너지가 필요하며, 이

과정에서 다량의 유기 용매가 대기 중으로 방출되어 환경오염의 원인 물질로 작용한다는 사실을 내포하기 때문이다. 양날의 검과 같은 MEA의 특성으로 인해 현재 CCS를 연구하는 학계와 산업계에서는 MEA의 대체 물질 개발에 몰두하고 있다. 이 중 비용적인 측면에서 많은 각광을 받고 있는 물질 중 하나가 이온성 액체이다[5].

이온성 액체가 크게 주목받는 이유는 이온성 액체가 가진 특이한 물리적, 화학적 특성에서 찾을 수 있다. 이온성 액체는 유기물로 이루어진 양이온과 무기물로 이루어진 음이온이 결합하여 상온에서 액체 상태를 유지하고 있는 물질을 일컫는다. Figure 1.8[7]에 나타낸 것과 같이 이온성 액체를 구성할 수 있는 양이온과 음이온의 조합은 무수히 많다. 따라서 사용자의 목적에 의해 특별히 설계하고 합성하여 활용할 수 있다는 장점을 가진다[8]. CO₂ 포집 공정에서 이온성 액체가 새로운 대안으로 떠오르고 있는 이유는 목적에 따른 다양한 조합의 가능성 때문만이 아니다. 이온성 액체는 높은 열적 안정성을 지니고 있어 종류에 따라 낮게는 250 °C에서 높게는 450 °C까지 열분해를 일으키지 않는다[9]. 따라서 고온·고압의 환경에 노출되어야 하는 여러 화학 공정에서 열분해로 인한 물성 변화의 위험이 적다. 또한 이온성 액체는 상온을 기준으로 할 때, 10⁻¹¹ bar에서 10⁻¹⁰ bar에 이르는 극도로 작은 증기압을 나타낸다[9]. 이로 인해 CO₂ 포집 공정에서 CO₂를 회수하는 단계에서 발생하는 용매의 방출로 인한 환경오염 문제로부터 자유로울 수 있다. 뿐만 아니라 이온성 액체는 비교적 높은 CO₂ solubility를 가지는 것으로 알려져 있다[7]. 이는 이온성 액체가 CO₂ 포집 공정에서 주목받고 있는 이유를 설명할 가장 중요한 성질이라고 할 수 있다.

앞서 언급한 바와 같이, 본 연구에서는 post-combustion 방식을 이용한 화력발전소에서의 CO₂ 포집 상황을 가정하고 공정을 모사하였다. 이러

한 이온성 액체의 성질을 이용하여 이온성 액체를 CO₂ 흡수제로 적용한 새로운 공정을 모사하고 이를 위해 필요한 상평형 데이터를 측정하였다. CO₂ 흡수를 위해 사용할 이온성 액체로는 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate(EMImDEPO₄)를 선정하였다. EMImDEPO₄를 흡수제로 선정한 것은 imidazolium 계열의 이온성 액체가 보이는 높은 CO₂ 흡수율[10], fluorine 계열의 이온성 액체가 가지고 있는 환경적 악영향[9] 등을 고려하였기 때문이다.

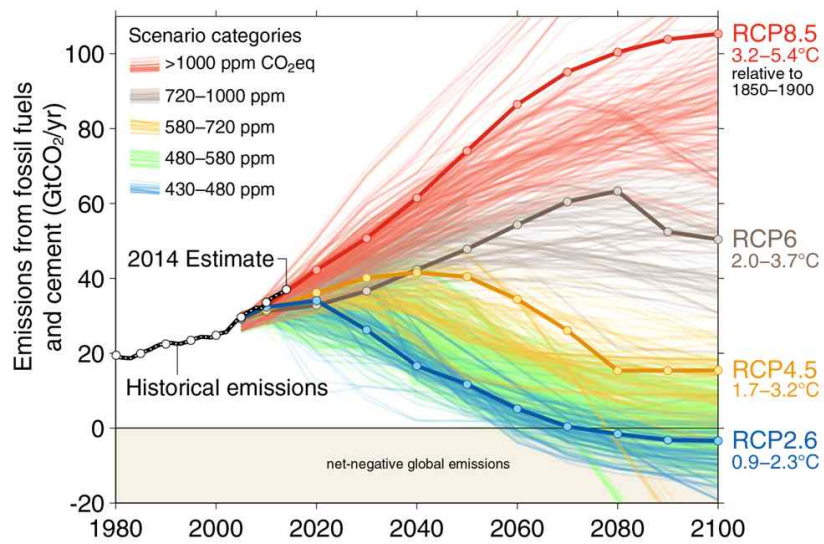


Figure 1.1 Observed emissions and emissions scenarios.

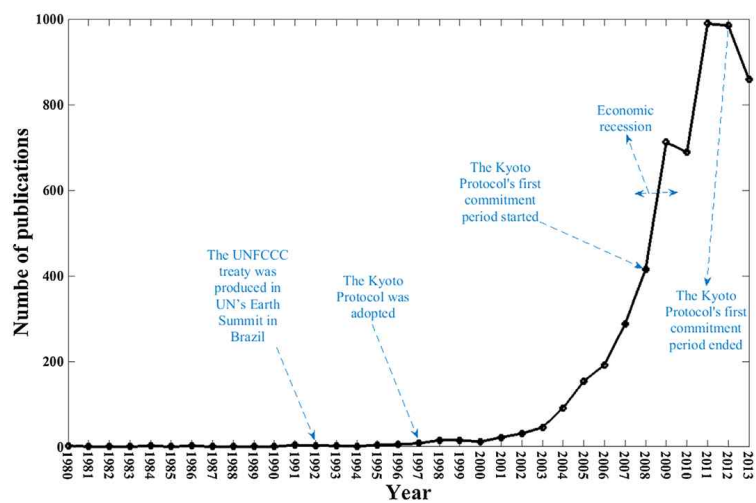


Figure 1.2 CCS publication frequency (1980–2013).

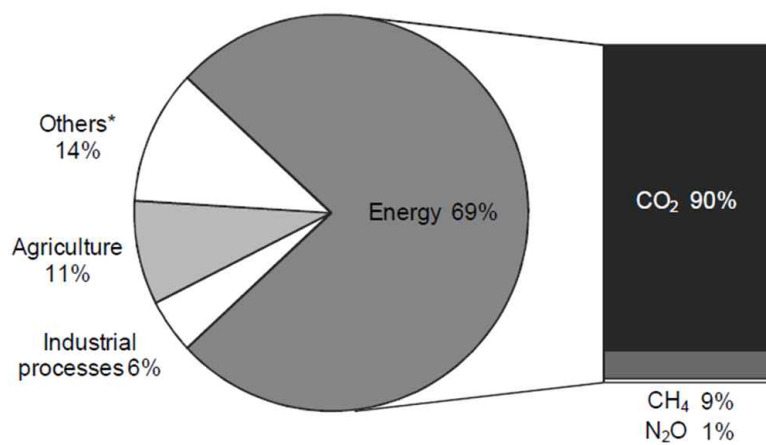


Figure 1.3 Shares of global anthropogenic greenhouse gas.

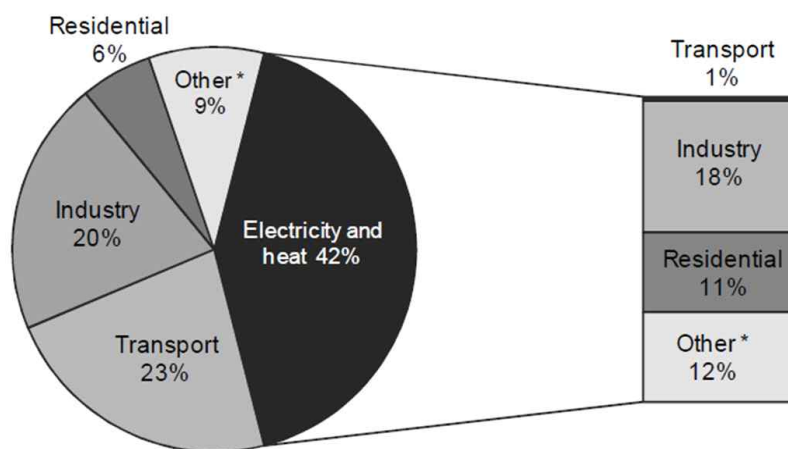


Figure 1.4 World CO₂ emissions by sector in 2012.

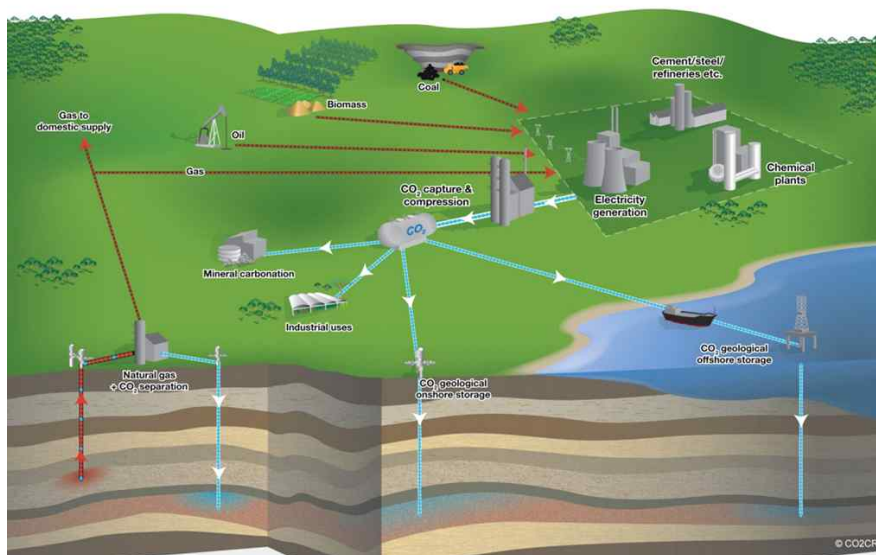


Figure 1.5 Overall schematic of carbon capture and storage concept.

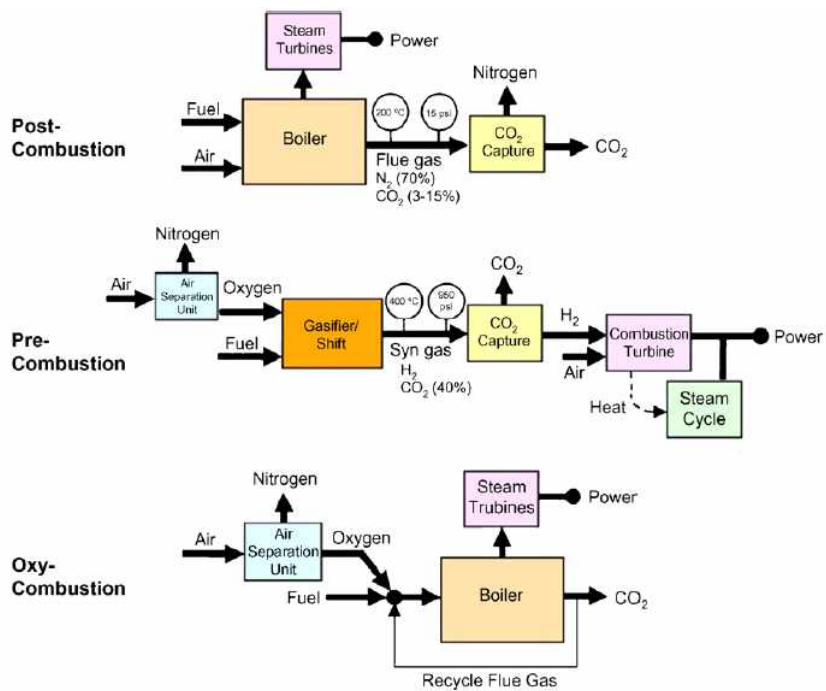


Figure 1.6 Block diagrams illustrating post-combustion, pre-combustion, and oxy-combustion systems.

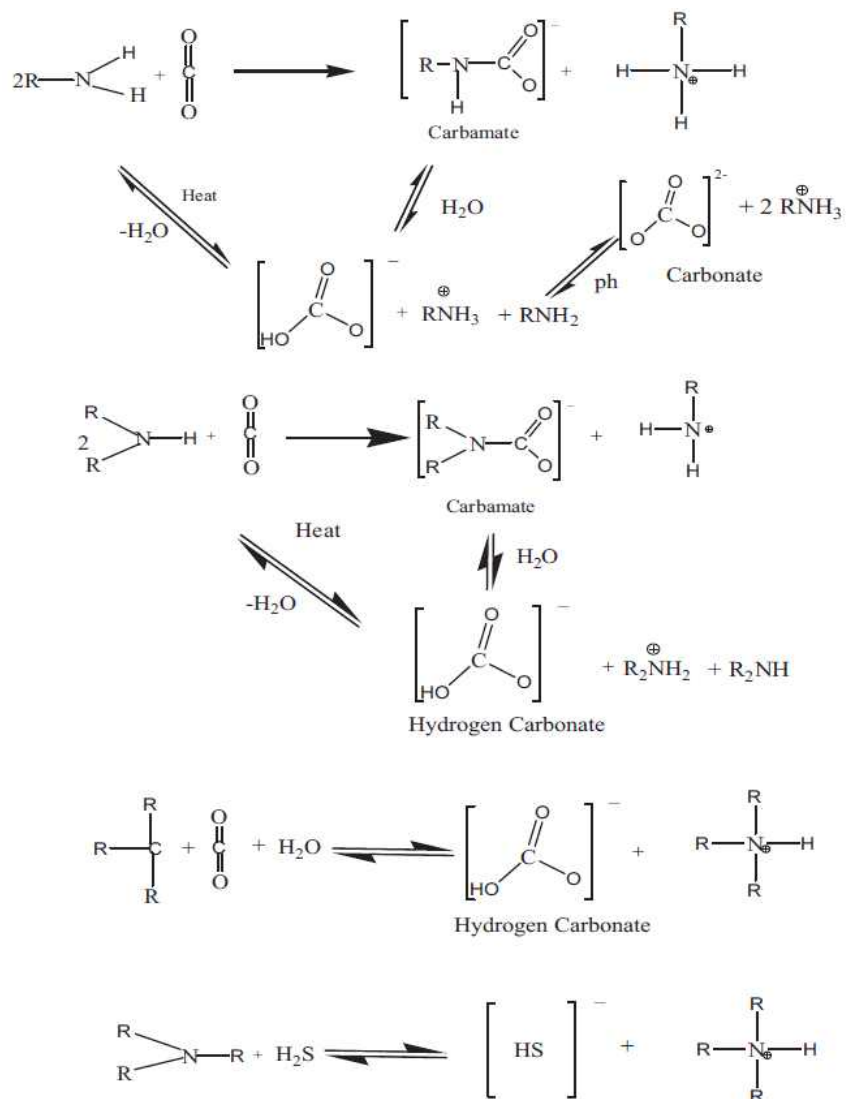


Figure 1.7 Chemistry of CO₂ and H₂S capture.

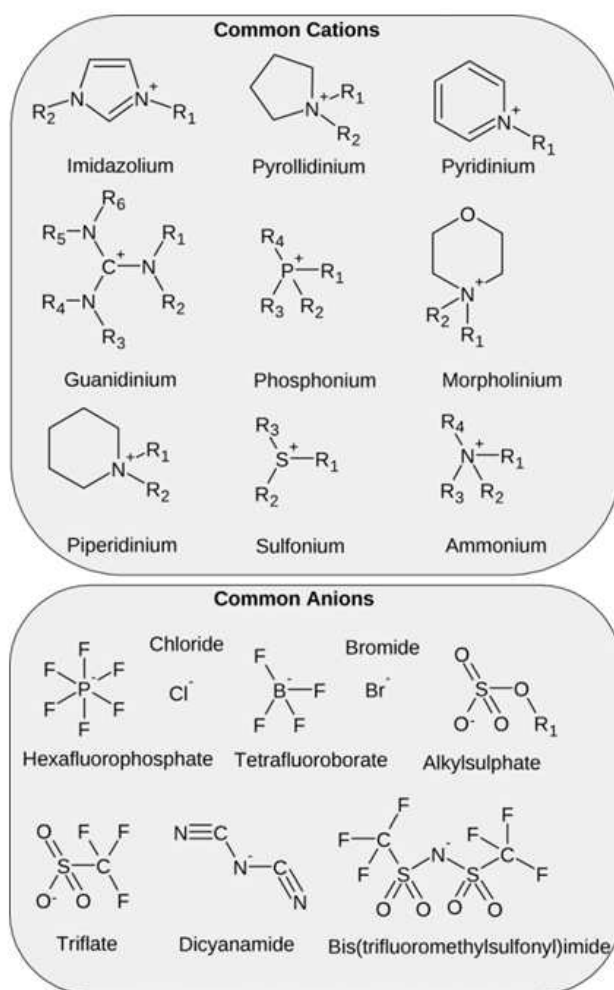


Figure 1.8 Commonly used anions and cations of ionic liquids.

2. 이론

2.1. 상태방정식

본 연구에서는 Ding-Yu Peng과 Donald B. Robinson이 1976년에 발표한 Peng-Robinson 상태방정식(PR EOS)을 이용해 실험 결과를 회귀분석하였다. PR EOS의 형태는 다음과 같다[11].

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.1)$$

위 상태방정식을 compressibility factor에 대해 변형하여 나타내면 아래와 같다.

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (2.2)$$

여기서 A , B 의 값은 다음 식을 통해 구할 수 있다.

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (2.3)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.4)$$

PR EOS을 이용하여 각종 열역학적 물성을 계산하기 위해서는 대상 물질의 critical property와 acentric factor를 알아야 한다. 대상 물질의 critical point에 대해 식(2.1)을 적용하면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$a(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.5)$$

$$b(T_c) = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.6)$$

그리고 이 때, Z_c 의 값은 0.307이다.

Critical temperature 이외의 온도에서 파라미터를 계산하기 위해서는 식(2.7)부터 식(2.10)을 이용한다.

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (2.7)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (2.8)$$

$$\alpha(T) = [1 + \kappa(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.9)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.10)$$

이 때, T_r 은 대상 물질의 reduced temperature이다.

식(2.11)은 PR EOS를 이용해 순수물질의 fugacity를 구할 때는 적용한다. 또한 식(2.12)을 통해 PR EOS를 이용한 혼합물 fugacity를 구할 수 있다.

$$\ln \frac{f}{P} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right] \quad (2.11)$$

$$\ln \frac{f_k}{x_k P} = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left[\frac{2 \sum_i X_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right] \ln \left[\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right] \quad (2.12)$$

2.2. Quadratic Mixing Rule

혼합물의 상평형을 상태방정식에 적용하기 위해서는 적합한 mixing rule을 사용해야 한다. Quadratic mixing rule은 Van der Waals one-fluid mixing rule을 기반으로 한 mixing rule로서, 혼합물이 마치 하나의 물질처럼 행동하는 것으로 가정하고 PR EOS를 적용할 때, 혼합물의 상평형을 적절히 표현할 수 있는 파라미터 k_{ij} 와 l_{ij} 를 구하는 방법이다. Quadratic mixing rule을 이용해 혼합물의 파라미터를 구하는 식은 아래와 같다.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.13)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2.14)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.15)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.16)$$

각각의 parameter와 virial coefficient $B(T)$ 의 관계는 아래 식과 같다.

$$B(T) = b - \frac{a}{RT} \quad (2.17)$$

이때 virial coefficient는 이차식이며 아래와 같이 표현 가능하다.

$$B_m(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T) \quad (2.18)$$

따라서 혼합물의 the second virial coefficient를 계산하면 식(2.19)와 같다.

$$b_m - \frac{a_m}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (2.19)$$

3. 실험

3.1. 실험 물질

EMImDEPO₄는 시그마알드리치코리아 사에서 구입하였고 순도는 98% 이상이다. 수분 함유량은 1.0% 이하이며 수분 제거를 위해 실험 전에 진공 펌프를 이용하여 정제하였다. EMImDEPO₄의 구조는 Figure 3.1에 나타내었다. CO₂는 대한가스 사에서 구입하였다. 순도는 99.999% 이상이다. CO₂는 실험 전 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다. EMImDEPO₄와 CO₂의 분자량과 critical property는 Table 3.1에 수록하였다.

Table 3.1 Properties of CO₂ and EMImDEPO₄.

Species	M	T_c (K)	P_c (bar)	ω
CO ₂	44.01	204.12	73.74	0.225
EMImDEPO ₄	264.3	877.2	21.47	0.7219

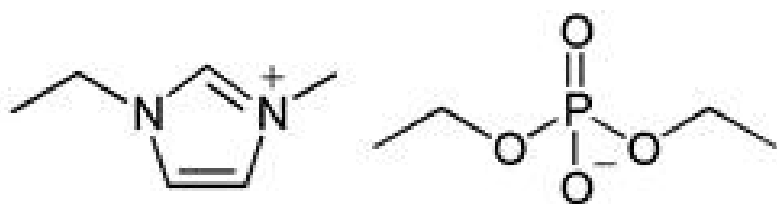


Figure 3.1 1-Ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate.

3.2. 상평형 측정 장치

Figure 3.2는 본 연구에서 시행한 상평형 실험에 쓰인 실험 장치의 개략도이다. 실험 데이터는 상평형 실험 중 cell의 내부를 관찰할 수 있는 variable volume view cell을 이용하여 측정하였다. 이 cell은 300 bar 이상의 고압 상평형 측정에 적합하도록 설계하였다. Cell 내부는 내시경 (모델명 R100-038-00-50; Olympus Corp., Tokyo, Japan)과 카메라 (모델명 CVC5520; Veltek International, Inc., Shrewsbury, MA, USA)를 이용해 관찰하였다. Cell 내부의 압력은 pressure generator (모델명 62-6-10; High Pressure Equipment Co., Erie, PA, USA)를 이용하여 조절하였고, 그 값은 압력 센서 (모델명 TJE/Redlion PAXS0000; 정확도 0.1%; Honeywell International Inc., Morristown, NJ, USA)와 압력 지시계 (모델명 PAXP0000; Red Lion Controls Inc., York, PA, USA)를 이용해 얻었다. Cell 내부의 온도는 온도계 (모델명 5622-32SR; 정확도 ± 0.045 K; Hart Scientific, Inc., Everett, WA, USA)와 온도 지시계 (모델명 1502; Hart Scientific)를 이용하여 그 값을 측정하였다. 온도계와 압력계는 모두 한국산업기술시험원에서 교정한 후 사용하였다. 또한 Cell 내부 혼합물의 교반을 위해서 magnetic stirring bar를 사용하였다. 이 실험에서 사용한 상평형 측정 장치의 가장 큰 장점은 고압에서의 안정성이다. 또한 이 장치는 상평형 측정에 필요한 시간이 짧으며 실험 중 혼합물의 농도를 일정하게 유지할 수 있는 장점을 가진다.

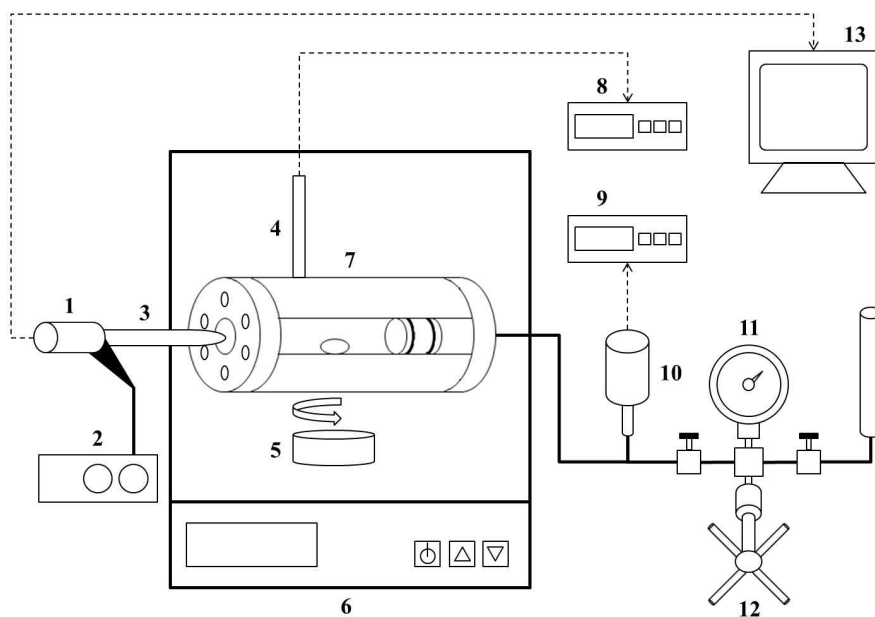


Figure 3.2 Schematic diagram of the variable volume view cell (VVVC) apparatus: 1) camera; 2) light source; 3) borescope; 4) thermocouple; 5) magnetic stirrer; 6) air bath; 7) view cell; 8) digital thermometer; 9) digital pressure indicator; 10) digital pressure transducer; 11) pressure gauge; 12) hand pump; 13) monitor.

3.3. 실험 방법

$\pm 0.001\text{g}$ 의 오차를 가지는 저울을 이용해 미리 질량을 측정된 이온성 액체를 주사기를 이용해 cell에 주입한다. 이후 진공 펌프를 이용해 cell 내부를 약 3분 간 degassing한다. $\pm 0.01\text{g}$ 의 오차를 가지는 저울을 이용하여 CO_2 가 들어있는 feed container의 질량을 잰 후 feed container와 cell을 연결하고 밸브를 열어 CO_2 를 cell에 주입한다. 주입을 마친 후 feed container와 cell을 분리하고 feed container의 질량을 잰다. CO_2 주입 전후 Feed container의 질량 차이를 이용하여 cell 내부에 주입한 CO_2 의 질량을 계산한다. 이 때, CO_2 와 이온성 액체의 질량은 총 5g 가량이다. 이온성 액체와 CO_2 의 주입을 마친 후 오븐을 이용해 cell을 가열한다. Cell의 온도가 원하는 값을 가리키면 pressure generator를 이용해 cell 내부의 혼합물이 단일 상을 나타낼 때까지 압력을 가한다. Cell 내부의 혼합물이 단일 상을 가지면 pressure generator를 이용해 천천히 압력을 낮춘다. 압력이 점차 낮아지면서 cell 내부의 혼합물에 첫 번째 기포가 발생하면 이때를 상평형점으로 기록한다. 원하는 온도에서의 상평형점 측정을 마치면 오븐을 이용해 cell의 온도를 10 K 증가시킨 후 cell 내부가 단일 상을 나타내도록 다시 pressure generator로 cell에 압력을 가하고 cell의 온도가 원하는 값을 가리키면 압력을 낮춰 상평형점을 측정하는 과정을 반복한다. 실험의 전 과정에서 혼합물의 교반을 위해 magnetic stirrer를 이용하였다. 상평형점은 cell의 내부 압력의 오차가 $\pm 0.04\text{ bar}$ 이내일 때까지 총 3회에 걸쳐 측정하였다. 실험 데이터는 이 값들을 평균한 값이다.

3.4. 공정 모사 방법

본 연구에서는 EMIImDEPO₄를 이용한 CO₂ 포집 공정 모사를 위해 Aspen Technology 사의 Aspen Plus를 사용하였다. 공정 모사는 역청탄을 이용한 화력발전소에서의 배기가스 내 CO₂ 포집을 가정하여 시행하였다. MEA를 이용한 공정과의 CO₂ 포집 시 소비 에너지 비교를 위해, 본 연구는 공정 모사의 CO₂ 포집 목표치를 MEA를 이용한 CO₂ 포집 공정 모사 문헌값[12]과 같은 92 %로 설정하였으며, flue gas의 조성 역시 동일하게 설정하였다. 설정한 Flue gas 내 각 성분의 몰 분율은 Table 3.2에 수록하였다. 모사한 공정의 개략적 흐름도와 공정 흐름도는 Figure 3.3과 Figure 3.4에 각각 나타내었다.

Table 3.2 Composition and concentration of the flue gas.

성분	CO ₂	물	N ₂	O ₂
몰분율	0.140	0.072	0.751	0.038

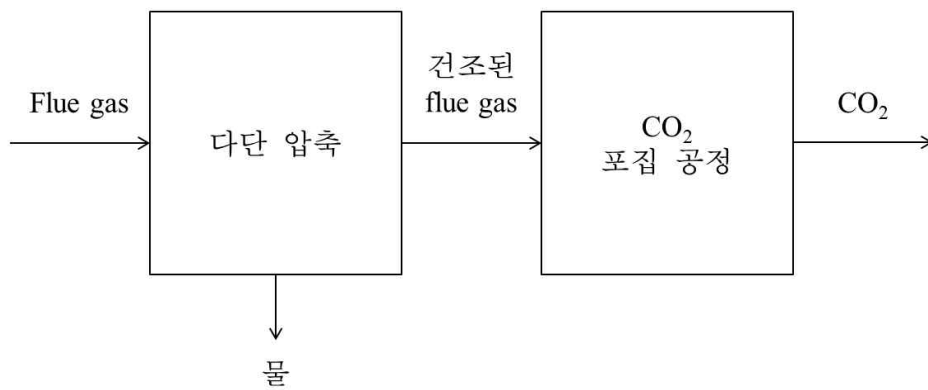


Figure 3.3 Basic flow diagram of CCS process using EMIImDEPO₄.

4. 결과 및 고찰

4.1. CO₂와 EMImDEPO₄의 상평형

본 연구에서는 CO₂와 EMImDEPO₄ 이성분계 혼합물의 bubble point와 cloud point를 조성을 달리하며 323.15 K에서 363.15 K까지 10 K의 간격으로 측정하였다. 실험 데이터는 Table 4.1에 기재하였다. 이때의 불확도 값은 Table 4.1의 각주에 첨부하였다. 각 조성의 온도별 상평형점 그래프는 Figure 4.1에 나타내었으며 PR EOS를 이용한 bubble point 계산 결과와 실험 결과의 비교 그래프는 Figure 4.2에 나타내었다. PR EOS와 quadratic mixing rule을 사용하여 얻은 각 온도별 binary parameter 값과 각 온도에서의 회귀분석 결과를 통해 얻은 average absolute deviation of pressure(이하 AADP(%)) 값은 Table 4.2에 수록하였다. 이때 AADP(%) 값은 식 (4.1)을 통해 계산하였다.

$$AADP(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_i^{calc} - P_i^{exp}|}{P_i^{exp}} \times 100 \quad (4.1)$$

PR EOS를 이용한 혼합물의 bubble point pressure 계산은 실험을 수행한 모든 온도에서 계산하였다. 이 때, 혼합물의 액상은 CO₂와 EMImDEPO₄ 이성분계이며, 기상은 CO₂로만 이루어졌음을 가정하였다. 실험 결과는 simplex method algorithm[13]을 이용하여 회귀분석 하였다. 이때 구한 binary parameter 값은 object function의 값이 최소가 되게끔 하는 값이다. Binary parameter를 구하기 위해 계산에 적용한 object function은 다음과 같다.

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{|P_i^{calc} - P_i^{exp}|}{P_i^{exp}} \quad (4.2)$$

위 식에서 N 은 실험 데이터의 수이며 P_i^{calc} 는 PR EOS를 이용해 계산한 압력, P_i^{exp} 는 실험을 통해 얻은 압력이다.

PR EOS와 quadratic mixing rule을 이용하여 식 (4.1)의 값을 구한 결과 모든 온도 영역에서 AADP(%) 값은 3% 미만을 나타내었다.

본 연구는 CO₂의 몰 분율이 0.5인 구간까지만 EMImDEPO₄와 CO₂ 혼합물의 상평형을 측정하였다. 그 이유는 본 연구에서 시행한 공정 모사와 관련이 있다. MEA를 이용한 비교 문헌의 결과에 따르면 이온성 액체 한 분자가 흡수하는 CO₂ 분자의 수는 0.246이었다[12]. 본 연구에서 흡수제로 이용한 이온성 액체의 경우 화학 결합보다 물리적 결합을 통해 CO₂를 흡수한다고 알려져 있다[14]. 따라서 물리적 결합보다 강력한 화학 결합을 이용하는 MEA보다 이온성 액체를 이용한 본 연구의 공정이 흡수제 한 분자가 포집하는 CO₂의 양이 적을 것이라고 예상한 것은 합리적이라 할 수 있으며, 공정 모사 결과 역시 그 수치가 더 낮은 것으로 드러났다. 따라서 CO₂ 조성이 0.5 이상인 영역의 실험 데이터는 본 연구에서 큰 의미를 가지지 않는다. 이 부분에 대해서는 공정 모사의 결론 및 고찰 부분에서 자세히 언급하였다.

각 온도와 CO₂의 조성별 상변화 양상에서 특이한 점은 특정 조성 이상의 CO₂ 농도와 특정 온도이상에서 bubble point가 아닌 cloud point가 발견되었다는 점이다. Cloud point가 발견되는 지점에서는 온도에 따른 상평형 압력의 변화가 상대적으로 급격하게 나타났다. 이는 CO₂와 이온성 액체의 critical point가 서로 큰 차이를 보인다는 사실로 설명할 수 있다. 시스템의 온도가 CO₂의 critical point에 근접하면 CO₂는 온도가

증가함에 따라 그 부피가 급격히 팽창하게 된다. 반면 이온성 액체의 이론적 critical point는 CO_2 보다 낮은 온도에 위치하기 때문에 온도 증가에 따른 부피의 증가량이 급격히 변하지 않는다. 이러한 차이로 인해 cloud point가 나타나는 지점에서는 온도의 변화에 따른 시스템의 부피 변화가 급격히 나타나게 된다. 이는 액-액 상평형이 일어나는 지점이다. 반면, 위의 경우보다 상대적으로 낮은 온도와 CO_2 조성에서는 CO_2 가 critical point에 근접함에 따라 보이는 급격한 부피 변화가 발생하지 않기 때문에 액-액 상평형이 발생하는 지점보다 온도 증가에 따른 부피의 증가량이 작다. 이는 고분자, 유기용매, CO_2 로 구성된 3성분 계 혼합물과 같이 critical point가 크게 다른 물질로 이루어진 혼합물의 상평형에서 흔히 관찰되는 현상이다[15, 16].

Table 4.1 Experimental data for CO₂(1) + EMImDEPO₄(2) system^a.

Mole fraction of CO ₂ , x_1	$T(K)$	$P(\text{Bar})$	상변화
0.158	323.15	18.32	BP
	333.15	22.55	BP
	343.15	26.23	BP
	353.15	30.14	BP
	363.15	35.11	BP
0.239	323.15	26.12	BP
	333.15	32.28	BP
	343.15	37.54	BP
	353.15	43.33	BP
	363.15	53.45	BP
0.292	323.15	35.00	BP
	333.15	42.73	BP
	343.15	49.33	BP
	353.15	58.07	BP
	363.15	68.88	BP
0.335	323.15	43.32	BP
	333.15	51.62	BP
	343.15	59.85	BP
	353.15	69.75	BP
	363.15	84.14	BP
0.381	323.15	52.46	BP
	333.15	62.29	BP
	343.15	72.80	BP
	353.15	85.46	BP
	363.15	103.85	CP
0.391	323.15	55.08	BP
	333.15	65.05	BP
	343.15	76.16	BP
	353.15	89.98	BP
	363.15	109.41	CP

^a 각각의 측정값에 대한 표준 불확도 u 는 다음과 같다. $u(T) = \pm 0.080$ K, $u(P) = \pm 0.064$ bar, $u(x) = \pm 0.0013$

^b BP : bubble-point (기-액 상변환), CP : cloud point (액-액 상변환)

Table 4.2 Calculation results for the $\text{CO}_2(1) + \text{EMImDEPO}_4(2)$ system.

Temperature (K)	Binary parameter(k_{12})	Binary parameter(l_{12})	AADP(%)
323.15	0.125811	0.023479	2.963
333.15	0.107898	0.011386	2.273
343.15	0.114479	0.012547	2.338
353.15	0.113176	0.008000	2.464
363.15	0.124509	0.006341	1.739

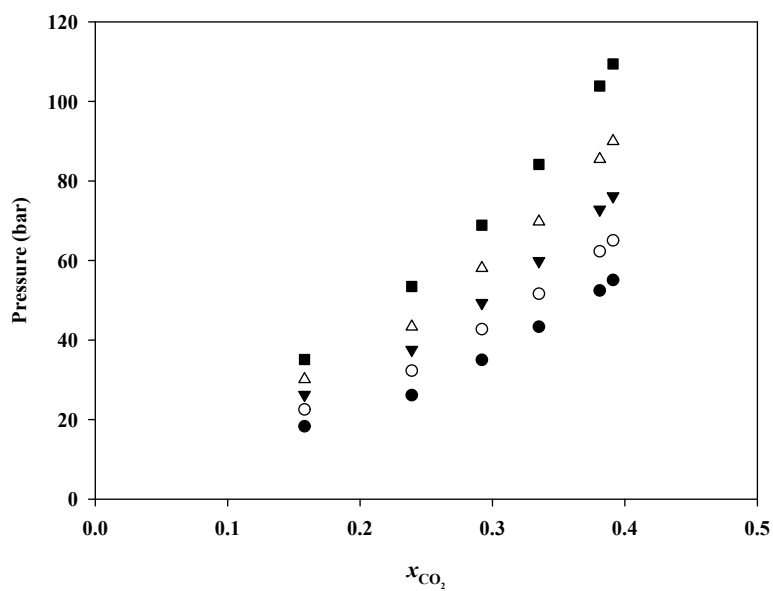


Figure 4.1 P - x_1 diagram of $\text{CO}_2(1) + \text{EMImDEPO}_4(2)$ system using PR EOS and quadratic mixing rule at different compositions. (●), 323.15K; (○), 333.15K; (▼), 343.15K; (△), 353.15K; (■), 363.15K.

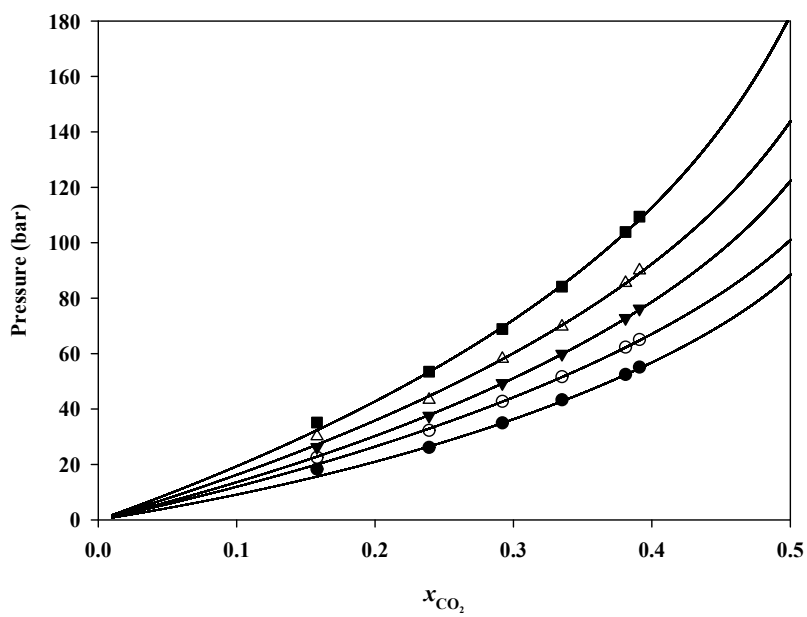


Figure 4.2 Experimental data and calculated results using PR EOS and quadratic mixing rule for $\text{CO}_2(1) + \text{EMImDEPO}_4(2)$ system. (●), 323.15K; (○), 333.15K; (▼), 343.15K; (△), 353.15K; (■), 363.15K.

4.2. EMImDEPO₄를 이용한 CO₂ 포집 공정 모사

본 공정 모사 연구에서는 absorption column을 이용한 flue gas내 CO₂ 포집 과정의 전처리로서 3 개의 compressor를 이용해 flue gas를 가압하였다. 원활한 compressor의 작동을 위해 각 가압 단계의 직전에 flash tank를 이용해 flue gas 내 수분을 제거하였다. 또한 가압 직후 heat exchanger를 이용해 flue gas의 온도를 낮춰주었다. 이 과정을 거치는 이유는 Mollier diagram 등을 통해 확인할 수 있듯이 steam을 낮은 온도에서의 압축할 때가 높은 온도에서의 경우보다 에너지 면에서 효율적이기 때문이다.

압축을 거친 flue gas는 absorption column으로 들어가게 되는데, 이때 flue gas에 포함된 CO₂의 mass flow는 89.315 kg/hr였다. Absorption column는 5 단으로 설정하였으며 condenser와 reboiler는 사용하지 않았다. 이때 사용한 흡수탑의 공정 계산 방식은 equilibrium type이었다.

Absorption column에서 countercurrent를 통해 생성된 CO₂와 이온성 액체의 혼합물은 flash tank로 이동하였다. 여기서는 pressure swing을 통해 CO₂와 이온성 액체를 분리하였다. 포집된 CO₂의 최종 압력은 1.8 bar이다. 이때 공정을 빠져나온 CO₂의 mass flow는 82.337 kg/hr였다. Flash tank를 빠져나온 이온성 액체는 다시 pump를 통해 absorption column의 상단으로 회수되었다.

본 공정 모사에서 얻은 CO₂ 회수율은 아래 식을 이용해 계산할 수 있다.

$$CO_2 \text{ 회수율} = \frac{Mass\ flow\ (CO_2\ output)}{Mass\ flow\ (CO_2\ input)} \quad (4.3)$$

Flue gas가 포함한 CO₂의 mass flow와 포집한 CO₂ stream 속 CO₂의

mass flow를 이용해 계산한 본 공정의 CO₂ 회수율은 최초 목표치와 같은 92 %이다.

이온성 액체를 이용한 본 공정 모사의 구동력은 flue gas를 3 단계로 압축하는 데에 필요한 compressor의 가동 에너지이다. Flash tank를 이용해 이온성 액체와 CO₂를 분리하는 과정은 앞서 언급한대로 단순한 감압을 이용하기 때문에 추가적인 에너지 소비는 필요하지 않다. 공정 모사 결과 본 공정에 필요한 총 일률은 55.352 kW였으며 이는 0.19927 GJ/hr에 해당한다. 각각의 compressor가 소비한 에너지와 outlet stream의 온도 및 압력은 Table 4.3에 수록한 바와 같다.

본 공정 모사에서 CO₂를 포집하는 데에 소비한 CO₂의 단위 질량당 소비 에너지는 다음과 같이 계산한다.

$$\text{회수한 } CO_2 \text{ 질량 당 소비 에너지} = \frac{\text{공정에 필요한 일률}}{CO_2 \text{ 회수율}} \quad (4.3)$$

위 식을 이용해 계산한 본 공정의 CO₂의 단위 질량당 소비 에너지는 2.42 GJ/tCO₂이다. 이는 이온성 액체를 이용해 CO₂를 포집한 본 공정이 MEA를 이용해 CO₂를 포집한 비교 문헌의 값에 비해 약 36.5 %의 에너지를 절감할 수 있음을 나타내는 수치이다. 문헌과 본 연구의 CO₂회수율과 소비 에너지 비교 결과는 Table 4.4에 나타내었다.

본 연구가 비교 문헌에 비해 에너지 면에서 높은 효율을 보인 이유는 CO₂가 MEA에 흡수되는 방식과 이온성 액체에 흡수되는 주된 방식이 동일하지 않기 때문이라고 추측할 수 있다. A. Yokozeki 등이 발표한 연구[14]에 따르면 Raoult의 법칙에 대해 negative deviation이 크게 나타나는 혼합물일수록 물리적인 흡수에 비해 화학적인 흡수가 크게 작용한다. Figure 4.3과 Figure 4.4에 나타난 자료에 따르면 혼합물의 압력이 Raoult의 법칙을 비교적 잘 따르는 경우(Case A)와는 달리 그렇지 않은

경우(Case B와 Case C)는 두 물질의 혼합에 따라 excess Gibbs energy가 감소함을 알 수 있다. 물질의 혼합에 따른 이러한 excess Gibbs energy의 감소는 혼합물의 강력한 상호작용을 나타내는 근거이며 이는 곧 두 물질을 분리하는 데에 많은 에너지를 소모해야 함을 나타내는 방증이다. 그러나 본 연구에서 다루고 있는 EMImDEPO₄와 CO₂는 Raoult의 법칙에서 크게 벗어나지 않음을 P - x diagram에서 확인할 수 있다. 이는 본 연구에서 다루고 있는 공정이 CO₂의와 EMImDEPO₄의 물리적인 흡착을 이용해 CO₂의 regeneration 시 stripper를 사용하지 않고 flash tank만을 사용함으로써 에너지 효율을 높일 수 있는 이유를 설명해 주는 근거라 할 수 있다.

Table 4.3 Operating conditions of the compressors.

	Compressor 1	Compressor 2	Compressor 3
Compressor Model	Isentropic Compressor	Isentropic Compressor	Isentropic Compressor
Phase Calculations	Vapor Phase Calculation	Vapor Phase Calculation	Vapor Phase Calculation
Indicated Horsepower	19.023 kW	16.329 kW	20.000 kW
Brake Horsepower	19.023 kW	16.329 kW	20.000 kW
Net Work Required	19.023 kW	16.329 kW	20.000 kW
Power Loss	0 kW	0 kW	0 kW
Efficiency	0.72	0.72	0.72
Mechanical Efficiency	1	1	1
Outlet Pressure	3.1 bar	8.68 bar	40 bar
Outlet Temperature	192.90 °C	178.13 °C	211.09 °C
Isentropic Outlet Temperature	150.84 °C	140.33 °C	165.18 °C
Vapor Fraction	1	1	1

Table 4.4 CO₂ capture performance for MEA[12] and Ionic Liquid.

	MEA	Ionic Liquid
CO ₂ removal (%)	92 %	92 %
Regeneration Energy	3.81 GJ/tCO ₂	2.42 GJ/tCO ₂

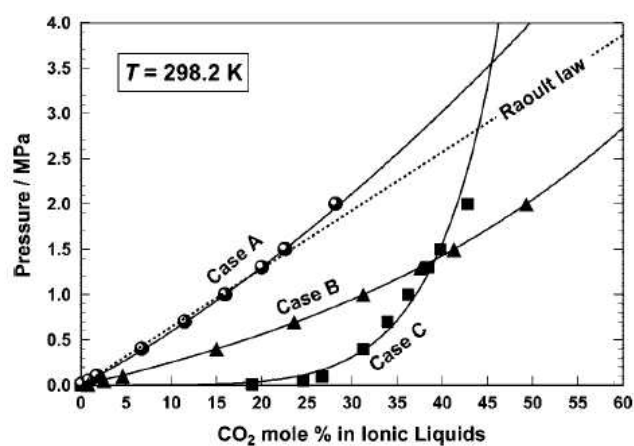


Figure 4.4 Isothermal P - x phase diagram at about $T = 298$ K. Three typical cases (Cases A, B, and C) are shown. Solid lines: calculated from the present EOS model. Symbols: the present experimental data, circles = [emim][TFA], triangles = [hmim][FAP], and squares = [emim][Ac]. Dotted line: the Raoult's law solubility.

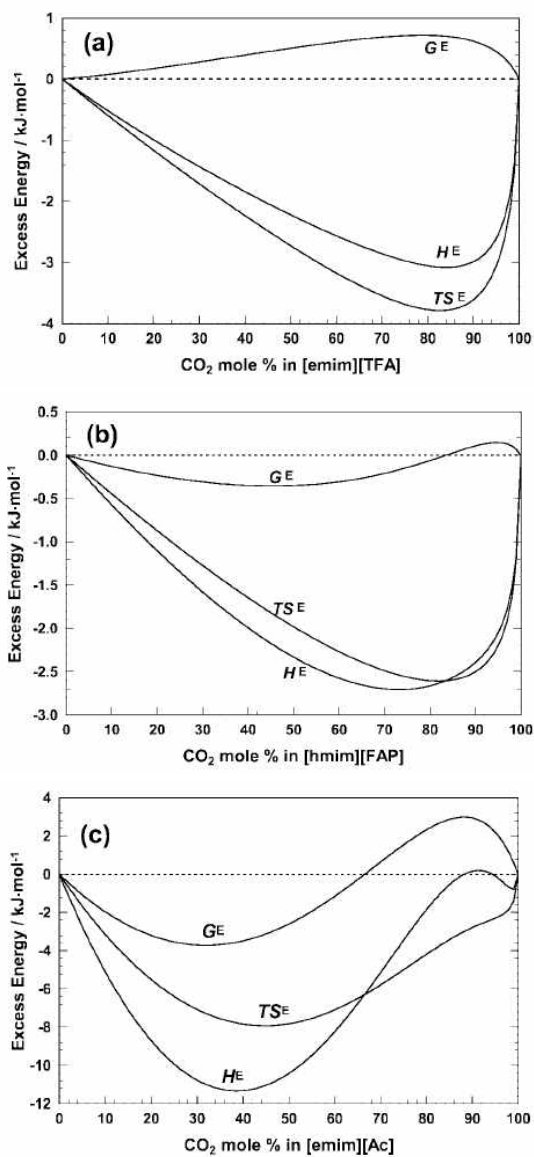


Figure 4.5 Examples of thermodynamic excess functions calculated from the present EOS model at $T = 298.15$ K and $P = 6.5$ MPa. (a) $\text{CO}_2 + [\text{emim}][\text{TFA}]$, (b) $\text{CO}_2 + [\text{hmim}][\text{FAP}]$, and (c) $\text{CO}_2 + [\text{emim}][\text{Ac}]$.

4.3. 본 연구의 한계

이온성 액체를 이용한 CO₂ 포집 공정을 다룬 본 연구 결과를 실제 공정에 적용하는 데에는 몇 가지 현실적인 걸림돌이 존재한다. 첫 번째로 고려해야할 취약점은 이온성 액체의 가격이다. 보통의 경우, 이온성 액체는 범용 유기 용매에 비해 가격이 매우 비싸다. Table 4.5[17]는 범용 유기 용매와 이온성 액체의 여러 성질을 비교한 문헌으로부터 발췌한 것이다. 종류에 따라 편차가 있을 수 있으나, N. V. Plechkova 등의 조사에 따르면 일반적으로 이온성 액체의 가격은 유기 용매에 비해 적게는 2 배에서 많게는 100 배 가까이 높다. 이와 같은 가격 차이는 다량의 용매를 지속적으로 사용해야 하는 상용 공정에서는 극복하기 힘든 추가 비용 부담을 만들어 내는 원인으로 작용한다. 이와 같은 취약점을 극복하기 위해서는 이온성 액체 대량 제조 및 수급을 통한 단가 절감이 필수적이다. Table 4.6에 정리한 L. Chen 등의 이온성 액체 대량 합성 시뮬레이션 연구 결과에 의하면 1-Methylimidazolium hydrogen sulfate을 연당 1.44×10^3 ton 생산할 때는 이온성 액체 1 kg 당 생산 가격을 4.79 달러에서부터 9.59 달러까지 낮출 수 있으며, 연당 1.44×10^5 ton 생산할 때는 2.96 달러에서부터 5.88 달러까지 낮출 수 있는 것으로 드러났다[18]. 이는 시그마알드리치 사가 공급하는 동일 이온성 액체의 1 kg당 단가 (Figure 4.6[19])의 약 72 분의 1에서 233분의 1(1 달러 당 1,120 원 기준)에 해당하는 가격으로서 범용 유기 용매와 큰 차이를 보이지 않는 가격이다. 이는 이온성 액체의 대량 생산과 수급이 유기 용매와 이온성 액체 사이의 가격 차이를 극복할 수 있는 방안이 될 가능성을 내포하는 것이라고 볼 수 있다.

본 연구가 지니는 두 번째 한계는 에너지 계산의 방법에 있다. 앞서 고

찰한 바와 같이, 본 연구에서 모사한 CO₂ 포집 공정의 구동력은 compressor를 가동하는 데에 필요한 에너지이다. 일반적으로 compressor를 가동하는 에너지는 전기이다. 따라서 본 연구의 공정 모사 결과는 전기 가격에 따라 기타 공정의 부산물인 steam을 열원으로 사용하여 CO₂를 회수하는 MEA를 이용한 공정 보다 비효율적이라 해석해야 할 가능성을 지닌다. 이러한 문제로 인해 M. B. Shiflett 등은 그들의 연구 결과에서 steam과 전기를 이용한 에너지 소비를 각각 구별하여 에너지 효율을 계산하였다[20]. 본 연구는 각 에너지원에 대한 비용 연구 결과를 포함하지 않았다. 이는 차후 연구가 보완해야 할 과제이다.

Table 4.5 Comparison of organic solvents with ionic liquids.

Property	Organic Solvents	Ionic Liquid
Number of Solvents	>1,000	>1,000,000
Cost	Normally cheap	Typically between 2 and 100 times the cost of organic solvents

Table 4.6 Cost sensitivity estimation.

Plant Capacity (ton/year)	IL1 ¹⁾ cost per kg (20% water)	IL1 cost per kg (1% water)	IL2 ²⁾ cost per kg (20% water)	IL2 cost per kg (1% water)	Raw Material Contribution
1.44×10^5	\$1.24	\$1.24	\$2.96 ~ \$5.88 \$3.11	\$2.96 ~ \$5.88 \$3.11	82.6%
1.44×10^4	\$1.31	\$1.31	~ \$6.21 \$4.79	~ \$6.21 \$4.80	77.9%
1.44×10^3	\$2.02	\$2.03	~ \$9.57	~ \$9.59	50.2%

1) Triethylammonium hydrogen sulfate

2) 1-Methylimidazolium hydrogen sulfate

1-Methylimidazolium hydrogen sulfate

1 Product Result | Match Criteria: 제품명

속성



Synonym: 1-Methylimidazole hydrogen sulfate

Empirical Formula (Hill Notation): $C_4H_5N_2 \cdot H_2SO_4$ | Molecular Weight: 180.16

CAS Number: 681281-87-8

☐ 59760 95% (Aldrich)

[MSDS](#) | [닫기](#)

SKU-Pack Size	확인가능여부	가격 (KRW)	수량
59760-100G-F	✓ 재고없음 - 입고예정일 04.08.15	279,000	<input type="text" value="0"/> ★ ?
59760-1KG-F	✓ 재고없음 - 입고예정일 04.08.15	774,000	<input type="text" value="0"/> ★ ?

Figure 4.6 The price of 1-methylimidazolium hydrogen sulfate.

5. 결론

본 연구에서는 이온성 액체 EMImDEPO₄와 CO₂ 이성분계 혼합물의 상평형을 측정하고 이를 바탕으로 CO₂ 포집 공정을 모사하였다. 혼합물의 상평형 데이터는 PR EOS와 quadratic mixing rule을 이용해 회귀분석하였으며 각 온도별 binary parameter와 AADP(%) 값을 나타내었다. 그 결과 AADP(%) 값은 온도에 따라 1.739 %에서 2.963 %의 분포를 나타내었다.

혼합물의 상평형은 CO₂의 농도와 온도에 따라 그 양상이 달리 나타났다. CO₂의 몰 분율이 0.381 이상이고 온도가 363.15 K 이상인 영역에서는 액-액 상평형점인 cloud point를 발견할 수 있었으며 나머지 영역에서는 기-액 상평형점인 bubble point가 나타남을 확인하였다. Cloud point에서는 온도 변화에 따른 급격한 압력의 증가를 관찰할 수 있었다. 반면, bubble point를 발견한 영역에서는 온도 변화에 따른 압력 변화가 비교적 작게 나타났다.

본 연구는 위 상평형 데이터를 이용해 모사한 CO₂ 포집 공정에서 MEA를 이용한 비교 문헌과 동일한 조성의 flue gas와 CO₂ 회수율을 설정하였다. 그 결과 92 %의 동일 CO₂ 회수율을 기록한 비교 문헌의 CO₂ 회수 에너지에 비해 약 36.5 %의 에너지를 절감할 수 있었다. 이때 필요한 일률은 0.19927 GJ/hr였으며 포집한 CO₂의 단위 질량당 소비 에너지는 2.42 GJ/tCO₂였다.

이온성 액체를 CO₂ 포집 공정의 흡수제로 선택하고, 직접 측정한 상평형 데이터를 공정 모사에 이용한 본 연구의 결과는 기존 상용 흡수제인 MEA를 이용한 공정보다 더 높은 에너지 효율을 갖는 새로운 CO₂ 포집 공정 개발에 쓰일 기초자료로서 활용할 가치가 있을 것이라 기대하는 바

이다.

참고문헌

- [1] <http://news.mk.co.kr/newsRead.php?year=2015&no=415105>, 2015년 5월 2일 접속.
- [2] Global Carbon Project, Global Carbon budget 2014.
- [3] F. Karimi et al., International Journal of Greenhouse Gas Control 37 (2015) 362-376.
- [4] International Energy Agency, CO₂ Emissions from Fuel Combustion 2014 Edition.
- [5] José D. Figueroa et al., International Journal of Greenhouse Gas Control 2 (2008) 9-20.
- [6] Satish Kumar et al., International Journal of Greenhouse Gas Control 20 (2014) 87-116.
- [7] Mahinder Ramdin et al., Industrial & Engineering Chemistry Research 51 (2012) 8149-8177.
- [8] Javid Safarov et al., Journal of Chemical Thermodynamics 47 (2012) 56-61.

- [9] Marina C. Bubalo et al., *Ecotoxicology and Environmental Safety* 99 (2014) 1-12.
- [10] Zhigang Lei et al., *Chemical Reviews* 114 (2014) 1289-1326.
- [11] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15 (1976) 59-64.
- [12] U. Lee et al., *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 9812-9824.
- [13] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling and B. P. Flannery, *Numerical Recipes*. 3rd ed., Cambridge Univ. Press (2007) 489-549.
- [14] A. Yokozeki et al., *Journal of Physical Chemistry* 112 (2008) 16654-16663.
- [15] J. Gwon et al., *Journal of Chemical & Engineering Data* 7 (2014) 2144-2149.
- [16] J. Gwon et al., *Journal of Chemical Thermodynamics* 55 (2012) 37-41.
- [17] N. V. Plechkova et al., *Chemical Society Reviews* 37 (2008)

123-150.

[18] L. Chen et al., Green Chemistry 16 (2014) 3098-3106.

[19] <http://www.sigmaaldrich.com>, 2015년 7월 10일 접속.

[20] M. B. Shiflett et al., Energy Fuels 24 (2010) 5781-5789.

Abstract

Recent greenhouse gas emissions and related side effects have gathered worldwide attention for past decades, and numbers of approaches to solve this problem have been proposed. Ionic liquid is currently considered one of the promising absorbent or adsorbent for carbon dioxide capture process. In this study, the phase behavior of carbon dioxide + 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate binary system was measured, and a carbon dioxide capture process using ionic liquid as an adsorbent was modeled. The experimental data were measured using a variable volume view cell at pressures up to 109.41 bar and temperatures between (323.15 to 363.15) K at an interval of 10 K. Bubble and Cloud point pressures were determined as functions of the 1-ethyl-3-methylimidazolium diethylphosphate-to-carbon dioxide ratio and temperature. The Peng-Robinson equation of state combined with the quadratic mixing rule was used for correlation of the experimental results. The two binary parameters of this system were optimized by the simplex algorithm. Process simulation was conducted using Aspen Plus. According to the simulation result, the net energy consumption was about 36% lower than the conventional carbon capture process using monoethanolamine.

Keywords : carbon dioxide capture, process simulation, ionic liquid,
phase equilibria.

Student Number : 2012-30958